

- For more records, click [Records](#) link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

☒ Select All  
☒ Clear Selections

**Print/Save Selected**

**Send Results**

**Format**  
**Display Selected** **Full** 

1. ☒

1/19/1

010324051

WPI Acc No: 1995-225325/199530

XRAM Acc No: C95-103720

XRPX Acc No: N95-176561

**Slow release synergistic fungicidal agents - comprise mixt.  
of fenpropimorph, tridemorph and fenpropidin with azole cpd.**

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: HORCHLER VON LOCQUENGHIEN K; JAGER K; KOBER R; SAUR R; STADLER R;  
ZIEGLER H; DITTMAR H; ENGELHARDT K; FISCHER V; HOFMEISTER P; HOLFMEISTER  
P; VON LOCQUENGHIEN K H; HORCHLER VON LOCQUENGHIEN K; VON HORCHLER L;  
JAEGER K

Number of Countries: 040 Number of Patents: 023

Patent Family:

| Patent No   | Kind | Date     | Applicat No | Kind | Date     | Week   |   |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|--------|---|
| DE 4343176  | A1   | 19950622 | DE 4343176  | A    | 19931217 | 199530 | B |
| WO 9516349  | A1   | 19950622 | WO 94EP4068 | A    | 19941207 | 199530 |   |
| WO 9516350  | A1   | 19950622 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199530 |   |
| AU 9512426  | A    | 19950703 | AU 9512426  | A    | 19941207 | 199542 |   |
| AU 9512735  | A    | 19950703 | AU 9512735  | A    | 19941207 | 199542 |   |
| ZA 9410001  | A    | 19960828 | ZA 9410001  | A    | 19941215 | 199639 |   |
| EP 734204   | A1   | 19961002 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199644 |   |
|             |      |          | EP 95903325 | A    | 19941207 |        |   |
| EP 734205   | A1   | 19961002 | WO 94EP4068 | A    | 19941207 | 199644 |   |
|             |      |          | EP 95903796 | A    | 19941207 |        |   |
| CZ 9601773  | A3   | 19961016 | CZ 961773   | A    | 19941207 | 199648 |   |
| CZ 9601774  | A3   | 19961016 | CZ 961774   | A    | 19941207 | 199648 |   |
| SK 9600746  | A3   | 19961204 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199707 |   |
|             |      |          | SK 96746    | A    | 19941207 |        |   |
| JP 9506598  | W    | 19970630 | WO 94EP4068 | A    | 19941207 | 199736 |   |
|             |      |          | JP 95516505 | A    | 19941207 |        |   |
| BR 9408345  | A    | 19970819 | BR 948345   | A    | 19941207 | 199739 |   |
|             |      |          | WO 94EP4068 | A    | 19941207 |        |   |
| BR 9408347  | A    | 19970819 | BR 948347   | A    | 19941207 | 199739 |   |
|             |      |          | WO 94EP4069 | A    | 19941207 |        |   |
| HU 74767    | T    | 19970228 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199748 |   |
|             |      |          | HU 961655   | A    | 19941207 |        |   |
| HU 214219   | B    | 19980128 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199825 |   |
|             |      |          | HU 961655   | A    | 19941207 |        |   |
| AU 691856   | B    | 19980528 | AU 9512426  | A    | 19941207 | 199833 |   |
| EP 734204   | B1   | 19981021 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 199846 |   |
|             |      |          | EP 95903325 | A    | 19941207 |        |   |
| DE 59407155 | G    | 19981126 | DE 507155   | A    | 19941207 | 199902 |   |
|             |      |          | WO 94EP4069 | A    | 19941207 |        |   |
|             |      |          | EP 95903325 | A    | 19941207 |        |   |
| ES 2123229  | T3   | 19990101 | EP 95903325 | A    | 19941207 | 199907 |   |
| RU 2145478  | C1   | 20000220 | WO 94EP4069 | A    | 19941207 | 200048 |   |
|             |      |          | RU 96115119 | A    | 19941207 |        |   |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

CN 1141578 A 19970129 CN 9419483Q A 19941207 200051  
 CN 1141577 A 19970129 CN 94194829 A 19941207 200051  
 Priority Applications (No Type Date): DE 4343176 A 19931217  
 Cited Patents: 02Jnl.Ref; EP 201702; EP 230844; EP 380836; FR 2382790; US  
 4343790; US 4756844; WO 9213012; WO 9217424; DE 3736651; EP 235082; EP  
 264988; EP 316970  
 Patent Details:  
 Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes  
 DE 4343176 A1 12 A01N-043/653  
 WO 9516349 A1 G 28 A01N-025/26  
 Designated States (National): AU BR BY CA CN CZ FI HU JP KR KZ NO NZ PL  
 RU UA US  
 Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL  
 PT SE  
 WO 9516350 A1 G 28 A01N-025/26  
 Designated States (National): AU BR BY CA CN CZ FI GE HU JP KR KZ MD NO  
 NZ PL RO RU SK UA US UZ  
 Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL  
 PT SE  
 AU 9512426 A A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 AU 9512735 A A01N-025/26 Based on patent WO 9516349  
 ZA 9410001 A 21 A01N-000/00  
 EP 734204 A1 G A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
 SE  
 EP 734205 A1 G A01N-025/26 Based on patent WO 9516349  
 Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
 SE  
 CZ 9601773 A3 A01N-025/26  
 CZ 9601774 A3 A01N-025/26  
 SK 9600746 A3 A01N-025/26  
 JP 9506598 W 27 A01N-025/26 Based on patent WO 9516349  
 BR 9408345 A A01N-025/26 Based on patent WO 9516349  
 BR 9408347 A A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 HU 74767 T A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 HU 214219 B A01N-025/26 Previous Publ. patent HU 74767  
 Based on patent WO 9516350  
 AU 691856 B A01N-025/26 Previous Publ. patent AU 9512426  
 Based on patent WO 9516350  
 EP 734204 B1 G A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT  
 SE  
 DE 59407155 G A01N-025/26 Based on patent EP 734204  
 Based on patent WO 9516350  
 ES 2123229 T3 A01N-025/26 Based on patent EP 734204  
 RU 2145478 C1 A01N-025/26 Based on patent WO 9516350  
 CN 1141578 A A01N-025/26  
 CN 1141577 A A01N-025/26  
 Abstract (Basic): DE 4343176 A

Fungicidal agent contains: (a) fenpropimorph and/or tridemorph  
 and/or fenpropidin in slow release form; and (b) an azole fungicide in  
 slow release form. Components (a) and (b) may also be present as salts  
 or metal complexes.

USE - The agent is effective in the control of phytopathogenic  
 fungi, esp. Ascomycetes and Basidiomycetes, in cereals, e.g. wheat,  
 rye, barley, and oats, as well as other crops, e.g. rice, rape, sugar  
 beet and cane, maize, soya, coffee, ornamental plants and vegetables,  
 e.g. cucumbers, beans and pumpkins. It is pref. applied to the soil,  
 esp. at the time when seeds or seedlings are planted, thus providing

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

effective synergistic fungal control over the entire vegetative period. Combined amt. of components (a) and (b) applied is 0.02-5 kg/ha, pref. 0.05-3 kg/ha.

ADVANTAGE - Components (a) and (b) exert a synergistic effect, thus enabling lower amts. to be used with consequential cost savings. The agent is superior to the mixts. known from EP 425857 and EP 72156 by not requiring spray application, which can lead to loss of active ingredient following contact with the air and to environmental problems. Further, the agent avoids the need for conventional seed dressing.

Dwg.0/0

Title Terms: SLOW; RELEASE; SYNERGISTIC; FUNGICIDE; AGENT; COMPRISE; MIXTURE; AZOLE; COMPOUND

Derwent Class: C02; P11

International Patent Class (Main): A01N-000/00; A01N-025/26; A01N-043/653

International Patent Class (Additional): A01C-001/00; A01N-043/50;

A01N-043/84; A01N-047/38; A01N-055/10; C05G-003/02; C07D-265/28;

C07D-407/06; A01N-025-26; A01N-043-653; A01N-043/653

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): C06-H; C07-H; C12-M10A; C14-A04; C14-S09

Chemical Fragment Codes (M2):

\*01\* F011 F012 F014 F016 F433 F653 G013 G100 H1 H181 H2 H201 H581 M210  
M211 M214 M233 M240 M272 M281 M283 M313 M314 M321 M332 M333 M342  
M343 M373 M391 M413 M431 M510 M521 M531 M540 M782 M903 M904 P002  
P241 P862 9530-63701-M

\*02\* B614 B720 B742 B831 D014 D740 F011 F012 F013 F014 F017 F100 F140  
F570 G010 G011 G013 G015 G019 G030 G100 G111 G530 H2 H211 H212 H401  
H481 H541 H6 H601 H602 H608 H641 H642 J521 L145 L640 L910 M113 M121  
M123 M129 M132 M135 M139 M150 M210 M213 M231 M240 M280 M281 M311  
M312 M314 M315 M320 M321 M322 M331 M332 M333 M342 M343 M344 M351  
M361 M371 M373 M383 M391 M411 M412 M413 M431 M510 M511 M521 M522  
M531 M532 M540 M541 M782 M903 M904 P002 P241 P862 9530-63702-M 00096

\*03\* F011 F521 G015 G017 G100 H181 H2 H201 H211 H5 H541 H581 H6 H602 H608  
H609 H641 H642 H643 H685 H716 H721 H8 L340 L432 M210 M213 M231 M232  
M272 M273 M281 M311 M312 M321 M322 M332 M342 M343 M344 M349 M353  
M373 M381 M383 M391 M413 M431 M510 M521 M531 M540 M782 M903 M904  
P002 P241 P862 9530-63703-M 00096

\*04\* F011 F012 F014 F016 F433 F653 G013 G100 H1 H181 H2 H201 H581 M210  
M211 M214 M233 M240 M272 M281 M283 M313 M314 M321 M332 M333 M342  
M343 M373 M391 M413 M431 M510 M521 M531 M540 M782 M903 M904 P002  
P241 P862 R12634-M R14502-M 00096

\*05\* F012 F014 F016 F653 H1 H181 H2 H201 M210 M211 M225 M231 M240 M273  
M281 M282 M320 M413 M431 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 M910  
P002 P241 P862 R02033-M 00096

\*06\* F011 F570 G013 G100 H2 H211 H5 H541 H6 H602 H641 H8 J5 J581 K0 L6  
L640 M210 M214 M233 M262 M281 M311 M321 M343 M349 M381 M391 M413  
M431 M510 M521 M531 M540 M782 M903 M904 M910 P002 P241 P862 R02076-M  
00096

Ring Index Numbers: 00096

Derwent Registry Numbers: 2033-U; 2076-U

Specific Compound Numbers: R12634-M; R14502-M; R02033-M; R02076-M

Generic Compound Numbers: 9530-63701-M; 9530-63702-M; 9530-63703-M

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

✓ Select All

Display Selected

Format

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

 Clear Selections

 Save Selected

Send Results

Full



© 2001 The Dialog Corporation

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl ungungsschrift  
⑩ DE 43 43 176 A 1

⑳ Aktenzeich n: P 43 43 176.3  
㉑ Anmeldetag: 17. 12. 93  
㉒ Offenlegungstag: 22. 6. 95

㉓ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**A 01 N 43/653**  
A 01 N 43/50  
A 01 N 47/38  
A 01 N 55/10  
A 01 N 25/26  
A 01 C 1/00  
C 05 G 3/02  
C 07 D 265/28  
C 07 D 407/06  
// (A01N 43/653,  
33:08,33:04) (A01N  
43/50,33:08,33:04)  
(A01N 47/38,33:08,  
33:04) (C07D 407/06,  
303:46) C07D 249:08

DE 43 43 176 A 1

㉔ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉕ Erfinder:  
Engelhardt, Karl, Dr., 67117 Limburgerhof, DE; Saur,  
Reinhold, Dr., 67459 Böhl-iggelheim, DE; Dittmar,  
Heinrich, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Fischer,  
Volker, Dr., 67167 Erpolzheim, DE; Hofmeister, Peter,  
Dr., 67434 Neustadt, DE; Horchler, Locquenghien  
von, 67141 Neuhofen, DE

㉖ Fungizide Mischung

㉗ Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mittel, enthal-  
tend eine fungizid wirksame Menge aus  
a) 4-(2-Methyl-3-[4-tert.-butylphenyl]-propyl)-2,6-dimethyl-  
morpholin (Fenpropimorph) und/oder dem Wirkstoff Tride-  
morph und/oder dem Wirkstoff Fenpropidin in einer Formu-  
lierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung  
und  
b) einem Azol-Wirkstoff in einer Formulierung mit verzöger-  
ter Wirkstoff-Freisetzung  
sowie Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen  
Mitteln.

DE 43 43 176 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen mit synergistischer fungizider Wirkung in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung und Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen mit diesen Mitteln.

Es ist bekannt, eine Mischung aus

a) 2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoconazol)

und

b) 4-(2-Methyl-3-[4-tert.-butylphenyl]-propyl)-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph) oder Tridemorph oder Fenpropidin

als Fungizid zu verwenden (EP 425 857). Es ist weiter bekannt, eine Mischung aus

a) Prochloraz

und

b) Tridemorph oder Fenpropimorph

als Fungizid zu verwenden (EP 72 156).

Nach den bekannten Verfahren erfolgt die Anwendung der Wirkstoffe a) und b) zur Bekämpfung von Pilzen in der üblichen Weise, z. B. durch Spritzapplikation. Hierbei sind in der Regel mehrere Applikationen in der wachsenden Kultur erforderlich, so daß diese Anwendungen mit erheblichem Arbeitsaufwand verbunden sind. Bei der Pflanzen- und Blattapplikation ergibt sich weiter das Problem, daß die Wirkstoffe aufgrund des Anwendungsverfahrens mit der umgebenden Luft in Kontakt treten können, so daß sie zum Teil für die Anwendung als Fungizid verloren gehen und gleichzeitig eine Belastung für die Umwelt sein können.

Es wurde nun gefunden, daß ein fungizides Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge aus

a) 4-(2-Methyl-3-[4-tert.-butylphenyl]-propyl)-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph) und/oder dem Wirkstoff Tridemorph und/oder dem Wirkstoff Fenpropidin in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung

und

b) einem Azol-Wirkstoff in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung

vorteilhaft zur Bekämpfung von Pilzen geeignet ist.

Vorzugsweise sind diese fungiziden Mittel in Form von Granulaten oder Pellets mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung formuliert. Die Bekämpfung von Pilzen mit den fungiziden Mitteln in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man eine fungizid wirksame Menge des fungiziden Mittels in oder auf dem Ackerboden auf das im Ackerboden ausgebrachte Saatgut und die sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt. Durch die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe kann die Freisetzungsrates der Wirkstoffe im Boden so gesteuert werden, daß ein wirksamer Schutz vor Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode hinweg aufrechterhalten werden kann. Die Wirkstoffaufnahme erfolgt kontinuierlich über die Wurzeln in dem Maße der kontrollierten Freisetzung der Wirkstoffe aus den erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffen, und die Wirkstoffe werden dann über die Wurzeln systemisch in den Pflanzen verteilt.

Gegenüber der zur Pilzbekämpfung bisher üblichen Spritzapplikation der Wirkstoffe a) und b) bietet das erfindungsgemäße Verfahren zur Pilzbekämpfung die folgenden Vorteile:

— Mit einer einzigen Ausbringung der erfindungsgemäß formulierten Wirkstoffe im Ackerboden, die vorteilhaft zusammen mit dem Saatgut bzw. mit der Einpflanzung von Sämlingen erfolgt, kann ein wirksamer Schutz der Pflanze gegen Pilzkrankheiten über die gesamte Vegetationsperiode erzielt werden.

— Hierdurch entfällt die bisher übliche Anwendung von mehreren Spritzapplikationen in der wachsenden Kultur, wodurch ein erheblicher Arbeitsaufwand eingespart werden kann.

— Der bei der Blattapplikation nach den bisherigen Verfahren erfolgende Kontakt eines Teils der Wirkstoffe mit der umgebenden Luft und der damit verbundene Verlust an Wirkstoff und eine gegebenenfalls damit verbundene Belastung der Umwelt entfallen.

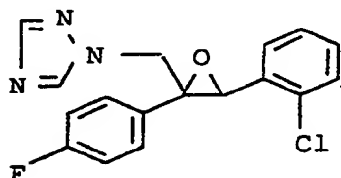
— Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine gezieltere Wirkstoffapplikation auf kleinerer Fläche.

— Dadurch ergeben sich geringere Mengen an den auszubringenden Wirkstoffen.

— Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die nach den herkömmlichen Verfahren erforderliche Saatgutbeizung entfallen.

Die Komponente Fenpropimorph kann in zwei stereoisomeren Formen (Morpholinring) vorliegen, wobei das cis-Isomere bevorzugt wird. Die Erfindung umfaßt Mischungen, die die reinen Isomeren der Verbindung

Fenpropimorph enthalten, insbesondere das cis-Isomere, und Mischungen, die Gemische der Isomere enthalten. Als Azol-Wirkstoff b) sind beispielsweise geeignet N-propyl-N-[2,4,6-trichlorphenoxy]ethylimidazol-1-carboxamid (Prochloraz), (Z)-2-(1,2,4-Triazol-1-yl-methyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoconazol) der Formel



1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (Hexaconazol), 1-[(2-Chlorphenyl)methyl]-1-(1,1-dimethyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol), (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-butyronitril, 1-[(2 RS, 4 RS; 2 RS, 4 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-quinazolin-4-(3H)-on, (RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-3-ol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Cyproconazol, Dichlobutrazol, Difenconazol, Diniconazol, Etaconazol, Propiconazol, Flusilazol, Tebuconazol, Imazalil, Penconazol, Tetraconazol, Triflumizol, Metconazol, Fluquinconazol, Fenbuconazol.

Bevorzugt werden als Azol-Wirkstoff b) Prochloraz, Epoconazol, Hexaconazol, Cyproconazol, Difenconazol, Propiconazol, Flusilazol und Tebuconazol, wobei Epoconazol mit besonderem Vorteil verwendet wird.

Die Wirkstoffe der Formeln a) und b) können auch in Form ihrer Salze oder Metallkomplexe vorliegen. Auch diese Mischungen werden von der Erfindung umfaßt.

Salze werden hergestellt durch Umsetzung mit Säuren z. B. Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure oder organischen Säuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Glycolsäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Ameisensäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure, Salicylsäure, p-Aminosalicylsäure oder 1,2-Naphthalin-disulfonsäure.

Metallkomplexe können wahlweise nur eine Komponente a) oder eine Komponente b) oder auch mehrere Komponenten a) oder b) enthalten. Es lassen sich auch Metallkomplexe herstellen, die beide Komponenten a) und b) miteinander in einem gemischten Komplex enthalten.

Metallkomplexe werden hergestellt aus dem zugrundeliegenden organischen Molekül und einem anorganischen oder organischen Metallsalz, beispielsweise den Halogeniden, Nitraten, Sulfaten, Phosphaten, Acetaten, Trifluoracetaten, Trichloracetaten, Propionaten, Tartraten, Sulfonaten, Salicylaten, Benzoaten der Metalle der zweiten Hauptgruppe wie Calcium und Magnesium und der dritten und vierten Hauptgruppe wie Aluminium, Zinn oder Blei sowie der ersten bis achten Nebengruppe wie Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink. Bevorzugt werden die Nebengruppen-Elemente der 4. Periode und insbesondere Kupfer. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen. Die Metallkomplexe können ein- oder mehrkernig auftreten, d. h. sie können einen oder mehrere organische Molekülanteile als Liganden enthalten.

Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, daß die Komponenten a) und die Komponenten b) in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung vorliegen. Durch eine solche kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung ist es möglich, mit einer Ausbringung der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel im Boden einen wirksamen Schutz der Kulturpflanzen gegen Pilzbefall über die gesamte Vegetationsperiode hinweg aufrechtzuerhalten. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Fungizide als Granulate oder Pellets mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung formuliert.

Geeignete Granulate werden beispielsweise als Umhüllungsgranulate hergestellt, indem die Wirkstoffe zunächst auf feste granulatförmige Trägerstoffe aufgetragen werden. Die erhaltenen wirkstoffhaltigen Granulate werden anschließend mit geeigneten Hüllsubstanzen umhüllt, die eine verzögerte kontrollierte Wirkstoff-Freigabe bewirken. Geeignete feste Trägerstoffe für die Umhüllungsgranulate sind beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe, z. B. Crotonylidendiarnstoff, Isobutyldendiarnstoff und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Maismehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Maisschrot, Cellulosepulver. Vorteilhaft werden Düngemittel als Trägerstoffe verwendet.

Die Granulate weisen im allgemeinen einen Kornbereich von 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 8 mm, insbesondere 1 bis 6 mm auf.

Das Aufbringen der Wirkstoffe auf die Trägerstoffe erfolgt zweckmäßig durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen der Wirkstoffe in organischen Lösungsmitteln oder vorzugsweise Wasser.

Das Aufsprühen erfolgt z. B. in Wirbelbettapparaturen oder in Trommeln oder Drehtellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums, zweckmäßig Luft, oder im Luft suspensionsverfahren. Im allgemeinen werden für das Aufsprühen und das Trocknen Temperaturen zwischen 10°C und 110°C angewendet.

Der den aufgetragenen Wirkstoff enthaltende Trägerstoff wird anschließend mit geeigneten Füllstoffen

umhüllt. Als Hüllstoffe für die kontrollierte Wirkstoff-Freisetzung aus den-Umhüllungsgranulaten kommen z. B. in Betracht Polymerisate sowie Copolymerisate der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Ester, vorzugsweise Copolymerisate auf der Basis von  $C_1-C_6$ -Alkylacrylaten und  $C_1-C_6$ -Alkylmethacrylaten, beispielsweise auf der Basis von Butylacrylat und Methylmethacrylat; Copolymerisate aus Acryl- und Methacrylsäureestern mit einem geringen Gehalt an Ammoniumgruppen (z. B. Eudragit® RS), Copolymerisate aus Acryl- und Methacrylsäureestern und Trimethylammoniummethacrylat; Polyvinylacetat; Hydroxypropylmethylcellulosephthalat oder -acetatsuccinat; Cellulose-, Stärke- sowie Polyvinylacetatphthalat; Carboxymethylcellulose; Methylcellulose-phthalat, -succinat, -phthalatsuccinat sowie -phthalatsäurehalbester, Ethylcellulose sowie -succinat; Schellack; Ethylcarboxyethylcellulose; Methacrylat-Maleinsäureanhydrid-Copolymer; Maleinsäureanhydrid-Vinylmethylether-Copolymer; Styrol-Maleinsäure-Copolymerisate; 2-Ethyl-hexyl-acrylatmaleinsäureanhydrid, Crotonsäure-Vinylacetat-Copolymer; Carboxymethylethylcelluloseglycerinmonooctanoat; Celluloseacetatsuccinat; Polyethylen, Polypropylen sowie Copolymere von Ethylen, Propylen mit Acrylaten und Methacrylaten sowie Acrylsäure und Methacrylsäure.

Vorteilhaft werden als Hüllstoffe wäßrige Wachsdispersionen eingesetzt, enthaltend, bezogen auf die wäßrige Wachsdispersion, 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylencopolymerisatwachses, bestehend aus 10 bis 25 Gew.-% einer  $\alpha$ -olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen und 90 bis 75 Gew.-% Ethylen mit einem MFI-Wert, gemessen bei 190°C und 2,16 kp Belastung, von 1 bis 600, bevorzugt 5 bis 500, insbesondere 15 bis 300 oder einem MFI-Wert, gemessen bei 160°C und 325 p, von 1 bis 600, 0,1 bis 5 Gew.-% Alkalihydroxid, Ammoniak, ein Alkanolamin oder ein Dialkanolamin und ihre Mischungen und als Rest Wasser zu 100%.

Die für die Wachsdispersionen zu verwendenden Copolymerisate des Ethylens enthalten 10 bis 25, bevorzugt 15 bis 24 Gew.-%  $\alpha$ -olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, von denen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt seien. Davon sind Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure und ihre Mischungen bevorzugt.

Die Ethylen-Copolymerisatwachse sind erfindungsgemäß charakterisiert durch einen speziellen MFI (Melt Flow Index) oder Schmelzindex. Der MFI gibt die Menge der Polymerisatschmelze in Gramm an, die bei einer bestimmten Temperatur durch eine Düse von bestimmten Abmessungen bei einem bestimmten Kraftaufwand (Belastung) gedrückt werden kann. Die Bestimmung der Schmelzindices (MFI-Einheiten) erfolgt nach folgenden Normvorschriften, ASTM D 1238-65 T, ISO R 1133-1696 (E) oder DIN 53 735 (1970), die untereinander identisch sind.

Weiterhin enthalten die Wachsdispersionen 0,1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Alkalihydroxid, bevorzugt Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid, Ammoniak, ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit jeweils 2 bis 18 C-Atomen im Hydroxyalkylrest, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, oder Mischungen der genannten Alkanolamine oder ein Dialkyl-monoalkanolamin mit jeweils 2 bis 8 C-Atomen im Alkyl- und Hydroxyalkylrest oder ihre Mischungen. Als Amine seien beispielsweise genannt Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-(1) oder Dimethylethanolamin. Bevorzugt wird Ammoniak verwendet.

Für die Hüllschicht können ein oder mehrere der genannten Hüllstoffe verwendet werden. Die Hüllschicht kann zusätzliche Substanzen zur Steuerung der Freisetzung der Wirkstoffe enthalten. Dies sind z. B. wasserlösliche Substanzen wie Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat. Deren Menge beträgt beispielsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Das Aufbringen der Hüllschicht erfolgt zweckmäßig durch Aufsprühen von Lösungen, Dispersionen oder Suspensionen der genannten Hüllsubstanzen in organischen Lösungsmitteln oder Wasser, wobei noch weitere Hilfsstoffe zur Optimierung der Verarbeitbarkeit zugesetzt sein können wie zum Beispiel oberflächenaktive Substanzen, Feststoffe wie Talkum und/oder Magnesiumstearat.

Das Aufsprühen erfolgt zum Beispiel in Wirbelbettapparaturen oder in Trommeln oder Drehtellern, in denen das Trägergranulat gerollt wird, in perforierten Kesseln mit kontrollierter Führung des Trocknungsmediums oder im Luftsuspensionsverfahren. Im allgemeinen wird bei Temperaturen zwischen 10°C und 110°C gearbeitet.

Die erhaltenen mit der Hüllschicht versehenen fungiziden Mittel können als solche für die erfindungsgemäße Bekämpfung von Pilzen unter kontrollierter Wirkstoff-Freigabe verwendet werden.

Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, auf die erhaltenen mit der Hüllschicht versehenen Mittel von außen zusätzlich Wirkstoff aufzutragen. Die so erhaltenen fungiziden Mittel ermöglichen eine weitere Abstufung der kontrollierten Wirkstoff-Freigabe, wobei die außen auf der Hüllschicht aufgetragenen Wirkstoffe für eine gezieltere Anfangswirkung von Bedeutung sind. Es kann zusätzlich von Vorteil sein, noch eine zweite Hüllschicht zu verwenden, wodurch sich für die verzögerte Freisetzung der Wirkstoffe eine weitere Steuerungsmöglichkeit ergibt. Neben der vorstehend beschriebenen Umhüllungstechnik besteht eine weitere vorteilhafte Technik zur Herstellung der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung darin, daß die Wirkstoffe in geeignete Matrixsubstanzen eingelagert werden, aus denen die Wirkstoffe verzögert und kontrolliert freigesetzt werden. Als Matrix kann hierbei beispielsweise das für die Umhüllung eingesetzte Material verwendet werden. Die Herstellung erfolgt dabei zweckmäßigerweise derart, daß die Wirkstoffe in der Lösung oder Dispersion des Hüllmaterials gelöst oder dispergiert werden und anschließend diese Zubereitung, wie vorstehend für die Hüllstoffe beschrieben, auf das Trägermaterial aufgebracht wird. Hierdurch wird sichergestellt, daß die Wirkstoffe gleichmäßig in der Hüllschicht verteilt werden. In der Regel ist die Freisetzung aus diesen Formulierungen diffusionskontrolliert.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können die Wirkstoffe a) und b) in einer Formulierung enthalten. Vorteilhaft werden jedoch auch solche fungiziden Mittel verwendet, bei denen die Einzelwirkstoffe a) und b) in jeweils getrennten Formulierungen vorliegen.

Die fungiziden Mittel enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95, vorzugsweise 0,05 bis 90 Gew.-% Wirkstoff a) und b).

Die Aufwandmenge n li gen je nach Art des g wünschten Effekt s zwischen 0,02 und 5 kg, vorzugsweise 0,05

und 3 kg Wirkstoffe a) und b) pro ha. Dabei beträgt das Verhältnis von Wirkstoff a) zu Wirkstoff b) in der fungiziden Mischung im allgemeinen 50 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 20 : 1 bis 1 : 5, insbesondere 10 : 1 bis 1 : 2.

Die Mischungen zeichnen sich durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten und Basidiomyceten, aus.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Getreide, z. B. Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Raps, Zuckerrüben, Mais, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen und Kürbisgewächsen. Mit besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäßen Fungizide zur Pilzbekämpfung an Getreide verwendet.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen fungiziden Mittel erfolgt zweckmäßig in der Weise, daß man das fungizide Mittel im oder auf dem Boden auf das im Boden ausgebrachte Saatgut und die sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt. Das Ausbringen des fungiziden Mittels und das Ausbringen des Saatguts bzw. das Einpflanzen der Sämlinge kann in getrennten Arbeitsschritten erfolgen, wobei das Ausbringen des fungiziden Mittels vor oder nach dem Ausbringen des Saatguts bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge erfolgen kann. Es kann jedoch auch vorteilhaft sein, die formulierten Wirkstoffe a) und b) zusammen mit dem Saatgut bzw. dem Einpflanzen der Sämlinge auszubringen.

Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

#### A. Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen

##### Beispiel 1

##### a) Aufbringung von Epoxiconazol auf NP-Dünger

Auf 4 kg eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (Nitrophoska®-Dünger 20-20-0, BASF) mit der Korngröße im Bereich von 2—3,5 mm und einem Schüttgewicht von 1050 g/l wurden in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat (Aeromatic-Coater MP 1) 30 g einer wäßrigen Lösung von 3,0 g Epoxiconazol in 27,0 g Wasser aufgedüst, und die nach dem Aufdüsen erhaltenen Düngerpunkte wurden anschließend getrocknet. Die Zulufttemperatur zum Wirbelschichtbeschichtungsapparat betrug beim Sprühvorgang und bei der Trocknung 39°C.

##### b) Aufbringung der Hüllsubstanz

Als Hüllsubstanz wurde eine Wachsdispersion mit einem Gehalt von 27 Gew.-% eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats aus 20 Gew.-% Acrylsäure und 80 Gew.-% Ethylen, 3,68 Gew.-% Ammoniaklösung (25 gew.-%ig), 0,20 Gew.-% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 69,10 Gew.-% Wasser verwendet. Eine Mischung von 740 g dieser Wachsdispersion und 100 ml Wasser wurde in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat auf 3,8 kg des gemäß vorstehender Ziffer a) mit Epoxiconazol beaufschlagten, auf 40°C erwärmten Dünger-Granulats unter Zuführung von Luft von 39 bis 42°C über einen Zeitraum von 70 min aufgedüst. Anschließend wurde noch 10 min unter weiterer Zufuhr von Luft von 39 bis 42°C nachgetrocknet. Der Anteil der Hüllschicht an dem nach der Trocknung erhaltenen umhüllten Düngergranulat betrug 5 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Düngergranulat.

##### Beispiel 2

Man verfuhr wie in Beispiel 1b) beschrieben, wobei jedoch als Hüllsubstanz 4,89 kg der Wachsdispersion auf 12 kg des gemäß Beispiel 1a) mit Epoxiconazol beaufschlagten Düngergranulats bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur im Bereich von 45—48°C aufgesprüht wurden, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und Nachtrocknung 175 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 10 Gew.-%.

##### Beispiel 3

Man verfuhr wie in Beispiel 1b) beschrieben, wobei jedoch bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur von 44—45°C die dreifache Menge der Wachsdispersion aufgesprüht wurde, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und die Nachtrocknung 200 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 15 Gew.-%.

##### Beispiel 4

##### a) Aufbringung von Fenpropimorph auf NP-Dünger

Auf 4 kg eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (Nitrophoska®-Dünger 20-20-0, BASF) mit der Korngröße im Bereich von 2—3,5 mm wurden in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat (Aeromatic-Coater MP 1) 20 g Fenpropimorph innerhalb von ca. 11 min bei einer Zulufttemperatur von 60°C aufgedüst.

##### b) Aufbringung der Hüllsubstanz

Als Hüllsubstanz wurde eine Wachsdispersion mit einem Gehalt von 27 Gew.-% eines Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisats aus 20 Gew.-% Acrylsäure und 80 Gew.-% Ethylen, 3,68 Gew.-% Ammoniaklösung (25 gew.-%ig), 0,20 Gew.-% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 69,10 Gew.-% Wasser verwendet. Eine Mischung von 713 g dieser Wachs-

dispersion und 96 ml Wasser wurde in einem Wirbelschichtbeschichtungsapparat auf 3,8 kg des gemäß vorstehender Ziffer a) mit Fenpropimorph beaufschlagten, auf 45°C erwärmten Dünger-Granulats unter Zuführung von Luft von 40 bis 42°C über einen Zeitraum von 62 min aufgedüst. Anschließend wurde noch 5 min unter weiterer Zufuhr von Luft von 40 bis 42°C nachgetrocknet. Der Anteil der Hüllschicht an dem nach der Trocknung erhaltenen umhüllten Düngergranulats betrug ca. 5 Gew.-%, bezogen auf das umhüllte Düngergranulat.

#### Beispiel 5

Man verfuhr wie in Beispiel 4b) beschrieben, wobei jedoch als Hüllsubstanz 1,428 kg der Wachsdispersion auf 3,4 kg des gemäß Beispiel 4a) mit Fenpropimorph beaufschlagten Düngergranulats bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur im Bereich von 44–45°C aufgesprüht wurden, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und Nachtrocknung 125 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug ca. 10 Gew.-%.

#### Beispiel 6

Man verfuhr wie in Beispiel 4b) beschrieben, wobei jedoch bei einer Zuluft- und Ablufttemperatur von 44–45°C 2,142 kg der Wachsdispersion auf 3,4 kg des gemäß Beispiel 4a) mit Fenpropimorph beaufschlagten Düngergranulats aufgesprüht wurden, wobei die Gesamtzeit für das Aufsprühen und die Nachtrocknung 190 min betrug. Der Gehalt der Hüllschicht, bezogen auf das nach der Trocknung erhaltene umhüllte Düngergranulat, betrug 15 Gew.-%.

#### Beispiel 7

Entsprechend den Beispielen 1a) und 4a) wurden auf 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat gleichzeitig zwei Wirkstofflösungen durch zwei separate Düsen aufgebracht. Die eine Lösung enthielt 2,5 g Epoxiconazol in 77,5 g Wasser und die andere 15 g Fenpropimorph in 65 g Wasser. Nach der Trocknung wurde das derart behandelte Granulat entsprechend dem Besprühen 1b) bzw. 4b) mit 740 g der dort beschriebenen Wachsdispersion beaufschlagt, wobei die Zulufttemperatur 45°C und die gesamte Zeit für das Aufbringen 62 min betrug.

#### Beispiel 8

In 740 g der in Beispiel 1b) beschriebenen Wachsdispersion wurden 15 g Fenpropimorph eingerührt und gleichmäßig verteilt. Mit dieser Zubereitung wurden 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat wie unter Bsp. 1b) beaufschlagt (45°C Zulufttemperatur, 52 min Aufbringzeit).

#### Beispiel 9

Man verfuhr wie unter Beispiel 8, nur wurden anstelle von 15 g Fenpropimorph 2,5 g Epoxiconazol eingerührt.

#### Beispiel 10

Man verfuhr wie unter Beispiel 8, nur wurden zusätzlich zu den 15 g Fenpropimorph noch 2,5 g Epoxiconazol in die Wachsdispersion eingerührt.

#### Beispiele 11–16

Die Beispiele 11–16 wurden analog zu den Beispielen 1, 2, 4, 5 und 7 mit jeweils 3,8 kg NP 20-20-0 Düngergranulat durchgeführt, wobei jedoch als Hüllsubstanz anstelle der oben beschriebenen Wachsdispersion eine wäßrige Polymerdispersion verwendet wurde (Typ Acronal®, BASF) welche zu 60 Gew.-% aus Wasser und zu 40 Gew.-% aus einem Copolymeren aus Methylmethacrylat und n-Butylacrylat (1 : 1) besteht. Die einzelnen Aufwandmengen und Versuchsparameter sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Zulufttemperatur lag in allen Fällen zwischen 40–45°C.

| Bsp.Nr. | Fenpropimorph | Epoxiconazol | Acronal<br>(40%ig) | Zeit zum<br>Aufdüsen |
|---------|---------------|--------------|--------------------|----------------------|
| 11      | 15 g          | -            | 500 g              | 43 min               |
| 12      | 15 g          | -            | 1000 g             | 82 min               |
| 13      | -             | 2,5          | 500 g              | 43 min               |
| 14      | -             | 2,5          | 1000 g             | 82 min               |
| 15      | 15 g          | 2,5          | 500 g              | 49 min               |
| 16      | 15 g          | 2,5          | 1000 g             | 87 min               |

Die Hüllmenge im fertigen Granulat betrug bei den Beispielen 11, 13 und 15 je 5 Gew.-%, bei den Beispielen 12, 14 und 16 je 10 Gew.-%. Das Produkt wurde anschließend noch auf einem Teller mit 0,25 Gew.-% Talkum abgepulvert.

#### Beispiele 17—22

Die Beispiele 17—22 wurden analog zu den Beispielen 11—16 durchgeführt, wobei jedoch die Wirkstoffe nicht separat aufgebracht sondern in die verwendete Hülldispersion eingerührt und dann mit dieser zusammen aufgetragen wurden. Die Aufwandmengen und die übrigen Versuchsparameter blieben praktisch unverändert.

#### Beispiele 23 und 24

Die Beispiele 23 und 24 wurden analog zu den Beispielen 11 bzw. 13 durchgeführt, wobei jedoch als Trägermaterial 2,0 kg Bimssplit mit einer Korngröße von 2,0—3,5 mm und einem Schüttgewicht von 460 g/l verwendet wurde. Aufgrund der geringeren Dichte des Bimssplits betrug die Hüllmenge im Fertigprodukt hierbei 10 Gew.-%.

#### Beispiele 25—30

Die Beispiele 25—30 entsprechen in ihrer Durchführung den vorstehend beschriebenen Beispielen wie folgt: Beispiel 25 entspricht Beispiel 11, Beispiel 26 entspricht Beispiel 17, Beispiel 27 entspricht Beispiel 13, Beispiel 28 entspricht Beispiel 19, Beispiel 29 entspricht Beispiel 15 und Beispiel 30 entspricht Beispiel 21. Anstelle der 3,8 kg NP 20-20-0 Dünger wurden jedoch 1,8 kg Maisschrot (Produkt der Fa. Eurama S.A. (Frankreich) vom Typ Eu-Grit 8/10) mit einer Korngröße von 2,0—3,15 mm und einem Schüttgewicht von 450 g/l als Trägermaterial verwendet. Auch hier beträgt die Menge an Hüllstoff wegen des geringeren Schüttgewichts 10 Gew.-%. Die Zulufttemperatur lag bei 50°C und die Zeit zum Aufdüsen zwischen 40 und 50 min. Das fertige Granulat wurde noch mit 1 Gew.-% Talkum behandelt.

#### Beispiel 31

Entsprechend Beispiel 7 wurden zunächst auf 3,8 kg NP 20-20-0 Dünger Lösungen von 7,5 g Fenpropimorph in 32,5 g Wasser und von 1,25 g Epoxiconazol in 38,75 g Wasser durch zwei separate Düsen aufgebracht und getrocknet. Anschließend wurde eine Mischung aus 500 g der in den Beispielen 11—16 beschriebenen Acronal-Dispersion, 5 g Fenpropimorph und 0,83 g Epoxiconazol als Hülle aufgebracht und getrocknet (Zeit: 45 min, Temp.: 45°C Zuluft). Zum Schluß wurden außen auf die Hülle nochmals Lösungen von 2,5 g Fenpropimorph in 10,8 g Wasser und 0,42 g Epoxiconazol in 12,9 g Wasser aufgebracht. Das fertige Produkt enthält 5 Gew.-% Hüllmaterial und von den Wirkstoffen ist die Hälfte unter der Hülle, ein Drittel in der Hüllmatrix und ein Sechstel außen auf der Hülle verteilt.

#### Beispiel 32

Dieses Beispiel wurde analog zu Beispiel 31 durchgeführt, wobei jedoch anstelle der Acronal-Dispersion 740 g der in Beispiel 1b) beschriebenen Wachsdispersion verwendet wurden (Zeit: 55 min, Temp.: 50°C). Das Produkt enthielt 5 Gew.-% Hüllmaterial und hat die in Beispiel 31 aufgezeigte Wirkstoffverteilung.

#### Beispiel 33

Das Beispiel wurde entsprechend Beispiel 31 durchgeführt. Allerdings wurden die einzelnen Aufwandmengen der Wirkstoffe derart variiert, daß sich deren Verteilung im Fertigprodukt in der Weise änderte, daß ein Drittel der Wirkstoffe unter die Hülle appliziert und zwei Drittel in das Hüllmaterial eingebettet wurde.

## Beispiel 34

Dieses Beispiel wurde analog zu Beispiel 33 durchgeführt, wobei jedoch als Hüllmaterial 740 g der Wachsdispersion gemäß Beispiel 1b verwendet wurden.

## Beispiel 35

Dieses Beispiel wurde analog zu den Beispielen 31 bzw. 33 durchgeführt, wobei jedoch anstelle des Düngers 1,8 kg Maisschrot gemäß den Beispielen 25–30 als Trägergranulat verwendet wurden. Wegen des geringeren Schüttgewichts ergibt sich hierbei wieder eine Hüllmenge von 10 Gew.-% im Fertigprodukt. Die Wirkstoffverteilung erfolgte in der Weise, daß zwei Drittel unter die Hüllschicht appliziert und ein Drittel in die Hüllschicht eingebettet wurde.

## B. Anwendungsbeispiele

### Prüfung der Fungizidgranulate mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung zur Bekämpfung von samen- und luftbürtigen Schadpilzen an Getreide

Fungizidgranulate mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung wurden mit Winterweizensaatgut der Sorte "Rektor" so gemischt, daß bei gleichzeitiger Aussaat von 200 kg/ha Flug- und Steinbrand infiziertem Weizen und 100 kg/ha der erfindungsgemäßen Fungizidgranulate mit einer Sämaschine in die gleiche Drillreihe ausgebracht wurden. Die Wirkstoffmengen betrugen je ha 300 g Fenpropimorph oder 50 g Epoxiconazol bzw. bei Kombination beider Wirkstoffe 125 g Fenpropimorph und 25 g Epoxiconazol (Anwendungsbeispiel 1). Zur Vollreife des Weizens (Entwicklungsstadium 89) wurden die mit Flugbrand (*Ustilago tritici*) und Steinbrand (*Tilletia caries*) befallenen Weizenähren ausgezählt und die Effektivität der Fungizidgranulate in Wirkungsgrade nach Abbott umgerechnet (0 = ohne Wirkung, 100 = Schadpilz vollständig bekämpft). Die Ergebnisse sind in Anwendungsbeispiel 1 dargestellt.

In gleicher Weise wie mit dem Weizensaatgut wurde auch mit Gerstensaatgut der Sorte "Beate" und den Fungizidgranulaten mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung bei der Ausbringung von Saatgut und Granulaten verfahren. Ausgesät wurden gleichzeitig 200 kg/ha Gerste und 200 kg/ha der erfindungsgemäßen Fungizidgranulate. Die Wirkstoffmenge betrugen je ha 750 g Fenpropimorph oder 125 g Epoxiconazol bzw. in der Kombination 375 g Fenpropimorph und 125 g Epoxiconazol (Anwendungsbeispiel 2). Zum Ende der Gerstenblüte (Entwicklungsstadium 69) wurde der Befall mit Mehltau (*Erysiphe graminis*) und der Netzflecken (*Pyrenophora teres*) als Gesamtpflanzenbefall erfaßt und der Einfluß der Fungizidgranulate in Wirkungsgrade nach Abbott umgerechnet. Anwendungsbeispiel 2 zeigt die Ergebnisse dieses Versuches.



## Anwendungsbeispiel 1

Bekämpfung von samenbürtigem Flugbrand (*Ustilago tritici*) und Steinbrand (*Tilletia caries*) an Weizen im Freiland mit Umhüllungsgranulaten auf der Basis eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (NP-Dünger) und den fungiziden Wirkstoffen Fenpropimorph und Epoxiconazol durch Wurzelabsorption

| Behandlung               | Art der Granulate                                    | Fungizide Wirkstoffaufwandmenge g/ha | Bekämpfung der Brandkrankheiten Wirkungsgrad nach Abbot 0 - 100 | Erfassungstermin Vollreife des Weizens <i>Ustilago tritici</i> <i>Tilletia caries</i> |
|--------------------------|--|--------------------------------------|---|---|
| Kontrolle ohne Granulate | -  | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | ohne Umhüllung                                       | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | Wachsdispersionshülle gem. Bsp. 1b)                  | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | Wachsdispersionshülle + Fenpropimorph                | 300                                  | 90  | 66  |
| NP-Dünger                | Wachsdispersionshülle + Epoxiconazol                 | 50                                   | 100   | 100   |
| NP-Dünger                | Wachsdispersionshülle + Epoxiconazol + Fenpropimorph | 125<br>25                            | 100   | 100   |

Die Ergebnisse zeigen, daß Fenpropimorph und Epoxiconazol in Form von slow release Granulaten ausgebracht, über die Pflanzenwurzeln aufgenommen, Wirkungsgrade von 66 - 100 erzielten und somit als gutes bis sehr gutes Bekämpfungsverfahren bezeichnet werden können.

## Anwendungsbeispiel 2

Bekämpfung von Mehltau (*Erysiphe graminis*) und Netzflecken (*Pyrenophora teres*) an Gerste im Freiland mit Umhüllungsgranulaten auf der Basis eines Stickstoff-Phosphat-Düngers (NP-Dünger) und den fungiziden Wirkstoffen Fenpropimorph und Epoxiconazol durch Wurzelaufnahme

| Behandlung               | Art der Granulate                                      | Fungizide Wirkstoffaufwandmenge g/ha | Bekämpfung der Brandkrankheiten Wirkungsgrad nach Abbot 0 - 100 | Erfassungstermin Vollreife des Weizens <i>Ustilago tritici</i> <i>Tilletia caries</i> |
|--------------------------|--|--------------------------------------|---|---|
| Kontrolle ohne Granulate | -  | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | ohne Umhüllung   | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | Polymerdispersionshülle gemäß Beispiel 11              | -                                    | 0   | 0   |
| NP-Dünger                | Polymerdispersionshülle + Fenpropimorph                | 750                                  | 86  | 58  |
| NP-Dünger                | Polymerdispersionshülle + Epoxiconazol                 | 125                                  | 57  | 83  |
| NP-Dünger                | Polymerdispersionshülle + Epoxiconazol + Fenpropimorph | 375<br>125                           | 100   | 91  |

Aus der Tabelle geht hervor, daß Fenpropimorph und Epoxiconazol in Form von slow release Granulaten ausgebracht die luftbürtigen Erreger *Erysiphe graminis* und *Pyrenophora teres* auch bei Aufnahme über die Pflanzenwurzel bekämpfen. Die Kombination beider Wirkstoffe erreicht in diesem Verfahren die höchsten Wirkungsgrade.

## Patentansprüche

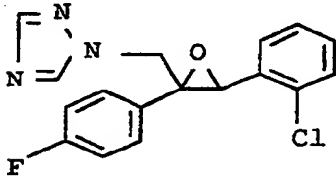
1. Fungizides Mittel, enthaltend eine fungizid wirksame Menge aus  
 a) 4-(2-Methyl-3-[4-tert.-butylphenyl]-propyl)-2,6-dimethylmorpholin (Fenpropimorph) und/oder dem Wirkstoff Tridemorph und/oder dem Wirkstoff Fenpropidin in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung

und

- b) einem Azol-Wirkstoff in einer Formulierung mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung.

2. Fungizides Mittel gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Azol-Wirkstoff b) ausgewählt aus der folgenden Gruppe

N-propyl-N-[2,4,6-trichlorphenoxy]ethylimidazol-1-carboxamid (Prochloraz), (Z)-2-(1,2,4-Triazol-1-ylmethyl)-2-(4-fluorphenyl)-3-(2-chlorphenyl)-oxiran (Epoconazole) der Formel



- 1-Butyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol (Hexaconazole), 1-[(2-Chlorphenyl)methyl]-1-(1,1-dimethyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)-ethanol, 1-(4-Fluorphenyl)-1-(2-fluorphenyl)-2-(1,2,4-triazol-1-yl)ethanol (Flutriafol), (RS)-4-(4-Chlorphenyl)-2-phenyl-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-butyronitril, 1-[(2 RS, 4 RS; 2 RS, 4 SR)-4-Brom-2-(2,4-dichlorphenyl)-tetrahydrofurfuryl]-1H-1,2,4-triazol, 3-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-quinazolin-4-(3H)-on, (RS)-2,2-Dimethyl-3-(2-chlorbenzyl)-4-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-butan-3-ol, Bitertanol, Triadimefon, Triadimenol, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Difenconazole, Diniconazole, Etaconazole, Propiconazole, Flusilazole, Tebuconazole, Imazalil, Penconazole, Tetraconazole, Triflumizol, Metconazole, Fluquinconazole, Fenbuconazole.

3. Fungizides Mittel gemäß Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch einen Azol-Wirkstoff b) ausgewählt aus der folgenden Gruppe Prochloraz, Epoconazole, Hexaconazole, Cyproconazole, Difenconazole, Propiconazole, Flusilazole, Tebuconazole.

4. Fungizides Mittel gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe a) und b) in Form von Granulaten oder Pellets mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung formuliert sind.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge eines fungiziden Mittels gemäß den Ansprüchen 1, 2 und 3 im oder auf dem Ackerboden auf das im Ackerboden ausgebrachte Saatgut und die sich daraus entwickelnden Pflanzen bzw. auf Sämlinge einwirken läßt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe a) und b) in Form von Granulaten oder Pellets mit verzögerter Wirkstoff-Freisetzung angewendet werden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die formulierten Wirkstoffe a) und b) zusammen mit dem Saatgut oder der Einpflanzung von Sämlingen ausgebracht werden.

8. Fungizid gemäß Anspruch 1, bei dem die Wirkstoffe a) und b) im Gewichtsverhältnis 50 : 1 bis 1 : 10 verwendet werden.

- Leers ite -